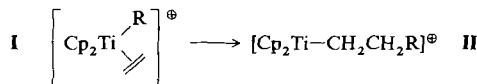


- [3] M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Mottevalli, *Organometallics* 7 (1988) 1148.
- [4] a) R. F. Jordan, C. S. Bajur, R. Willet, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7410; b) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajur, S. F. Echols, R. Willet, *ibid.* 109 (1987) 4111; c) R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* 347 (1988) C9.
- [5] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2728.
- [6] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 203.
- [7] [PhNMe₂H]BPh₄ 2a: ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): Kation: δ = 2.92 (N-Me), 6.87 („d“, ortho-H, J ≈ 8 Hz), 7.26 („t“, meta-H), 6.83 („t“, para-H); Anion: δ = 7.61 („d“, ortho-H, J ≈ 8 Hz), 7.46 („t“, meta-H), 7.55 („t“, para-H). [nBuNH]BPh₄ 2b: δ = 0.89, 1.10, 1.17, 2.13 (N-Bu), 7.44 (nicht aufgelöst, ortho-H), 7.09 („t“, meta-H), 6.95 („t“, para-H), J ≈ 7.3 Hz.
- [8] M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
- [9] Die Koordination von CH₂Cl₂ an Lewis-acide Metallzentren ist z. B. für [CpM(CO)₃(CH₂Cl₂)₂]PF₆ [10] und [Pd(μ-OTeF₅)₄][Ag(η²-CH₂Cl₂)₂]₂ [11] bekannt.
- [10] W. Beck, K. Schloter, *Z. Naturforsch.* 33 B (1978) 1214.
- [11] T. D. Newbound, M. R. Colisman, M. M. Miller, G. P. Wulfsberg, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3762.
- [12] Komplexe mit koordiniertem Ethylen als Vorstufe zur Insertion in die Ti-C-σ-Bindung (**I** → **II**) wurden nicht gefunden. In Abwesenheit von d-Elektronen können Metalle der 4. Nebenguppe π-Komplexe durch Rückbindung nicht stabilisieren; es ist daher unwahrscheinlich, daß solche Spezies eine nachweisbare Lebensdauer besitzen. Für eine theoretische Behandlung des Ethylen-Insertionsschritts siehe [1d]. Die Anwesenheit von d-Elektronen führt in frühen Übergangsmetallen wegen Rückbindung mit hohem Energiegewinn zu einer hohen Insertionsbarriere: O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6148; *ibid.* 103 (1981) 4308.



- [13] Diese Beobachtung stimmt überein mit früheren Ergebnissen an einem Cp₂TiMeCl/AlMeCl₂-Katalysatorsystem, bei dem nur ein Teil der verfügbaren Ti-Me-Bindungen am Kettenaufbau teilnahm: G. Fink, W. Fenzl, R. Mynott, *Z. Naturforsch.* 40 B (1985) 158.
- [14] J. Haslam, H. A. Willis, D. C. M. Squirrel: *Identification and Analysis of Plastics*, 2. Aufl., Heyden, London 1980.
- [15] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 149. Im Gegensatz dazu ergibt das thermisch labile Cp₂TiPh₂/Methylaluminoxan-System unterhalb –45 °C isotaktisches Polypropylen: J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.

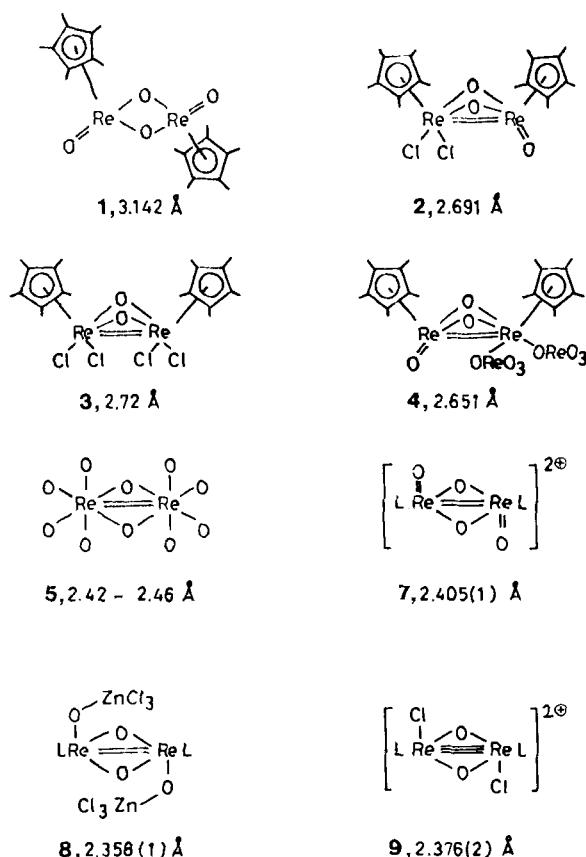
Die Re-Re-Bindung in zweikernigen Di-μ-oxorheniumkomplexen mit dem Liganden 1,4,7-Triazacyclonanon **

Von Georg Böhm, Karl Wieghardt*, Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Professor Wolfgang Kirmse zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Entwicklung unserer Vorstellungen über Metall-Metall-Mehrfachbindungen in zweikernigen Komplexen haben Rheniumverbindungen eine herausragende Rolle gespielt^[1]. So ist das [Re₂Cl₈]²⁻-Ion das Lehrbuchbeispiel für eine ungestützte M-M-Vierfachbindung (Re-Re 2.24 Å)^[2]. In zweikernigen Komplexen mit verbrückenden Liganden ist

die Identifizierung einer M-M-Bindung problematisch – vor allem, wenn die formale Bindungsordnung klein ist. M-M-Doppelbindungen sind bisher nur wenige charakterisiert worden^[1]. Rhenium(V) hat eine d²-Elektronenkonfiguration und ist daher zur Bildung von M-M-Doppelbindungen prädestiniert. In den vergangenen Jahren haben Herrmann et al. eine Serie zweikerniger Re^V-Verbindungen synthetisiert und strukturell charakterisiert^[3]. Dabei wurde eine ungewöhnliche Variationsbreite des Re-Re-Abstandes in Komplexen mit dem Strukturelement [Re₂(μ-O)₂]⁶⁺ beobachtet: **1**^[3a] hat ein planares Re₂O₂-Gerüst und keine Re-Re-Bindung, während **2**, **3** und **4** ein gefaltetes Re₂O₂-Gerüst mit einer Re-Re-Doppelbindung aufweisen^[3] (Schema 1). In den Strukturen von Nd₄Re₂O₁₁^[4a] und La₆Re₄O₁₈^[4b] im Kristall wurden kantenverknüpfte dimere Einheiten **5** mit Re₂O₂-Gerüst und den bisher kürzesten Re^V-Re^V-Abständen von 2.42 bzw. 2.46 Å gefunden. Zweikernige Koordinationsverbindungen des Typs **5** waren bisher unbekannt.



Schema 1. Strukturformeln der Verbindungen **1–5** und **7–9** mit Angabe der Re-Re-Abstände.

Wir haben in den letzten Jahren wiederholt auf die strukturelle und chemische Verwandtschaft der Organometallfragmente CpM und Cp*M (Cp = C₅H₅[⊖], Cp* = C₅Me₅[⊖]) mit dem klassischen, isoelektronischen Fragment LM hingewiesen, in dem L das cyclische Triamin 1,4,7-Triazacyclonanon (oder dessen N-trimethyliertes Derivat) ist. So kann z. B. das Kation [LReO₃][⊕]^[5] ganz analog zu [Cp*ReO₃]^[6] durch oxidative Decarbonylierung des entsprechenden Carbonylkomplexes (hier [LRe(CO)₃][⊕]^[7]) mit H₂O₂ hergestellt werden. Wir haben nun zwei zweikernige Analoga zu Herrmanns Verbindungen **1–4** synthetisiert und ihre Strukturen röntgenographisch bestimmt.

* Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. G. Böhm
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 10 21 48, D-4630 Bochum

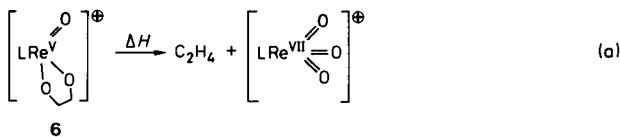
Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Umsetzung von Ethylenglycol, $[ReOCl_3(PPh_3)_2]^{[8]}$ und L in THF führt zu einem blaßvioletten Niederschlag von **6Cl**, das in Wasser durch Zugabe von NaBr oder NaI



in das violette Bromid bzw. Iodid umgewandelt werden konnte. Zu **6** analog ist $[Cp^*ReO(C_2H_4O_2)]^{[9]}$; wie dieses spaltet **6I** beim trockenen Erhitzen quantitativ Ethylen ab; daneben entsteht farbloses $[LRe^{VII}O_3]I$ [Gl. (a)]. Die Diffe-



rentialthermoanalyse von **6I** · H_2O zeigt einen Peak bei 144 °C (Abgabe von C_2H_4 und H_2O). Abbildung 1 gibt die Struktur des Kations in **6Br** · H_2O wieder; das $[ReO(C_2H_4O_2)]^{[9]}$ -Fragment ist dem in $[Cp^*ReO(C_2H_4O_2)]^{[9]}$ sehr ähnlich.

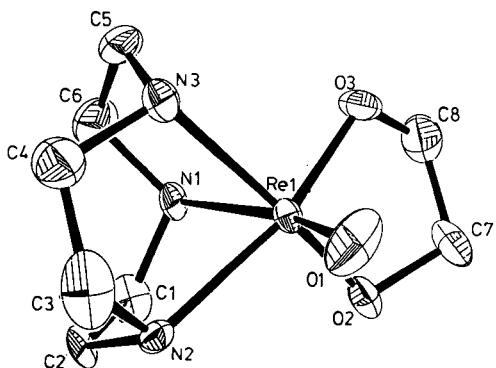
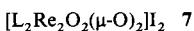


Abb. 1. Struktur des Kations in **6Br** · H_2O . Wichtige Abstände [\AA]: Re1-N1 2.27(1), Re1-N2 2.175(11), Re1-N3 2.18(1), Re1-O1 1.702(15), Re1-O2 1.93(1), Re1-O3 1.939(9), C7-C8 1.51(2), C8-O3 1.42(2), C7-O2 1.45(2).

Wird **6I** · H_2O in wäßriger Lösung unter Argon mit Zinkamalgam bei 40 °C reduziert, entsteht eine grünbraune Lösung, aus der nach Abtrennung von Zn/Hg, Luftoxidation und Zugabe von NaI violette Kristalle von **7** ausfallen. Wird



eine wäßrige Lösung von $ZnCl_2$ und NaCl (1:2) so lange mit CH_3SO_3H versetzt, bis keine Trübung mehr entsteht, und dann **7** zugegeben, kristallieren aus der klaren, grünbraunen Lösung innerhalb von 2d dunkelbraune Kristalle von **8**.

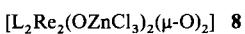


Abbildung 2 zeigt die Struktur des Dikations in **7** und Abbildung 3 die des Neutralkomplexes **8**^[10]. In **7** sind zwei Re^{V} -Ionen durch zwei Oxobücken verbunden; der Re_2O_2 -Ring ist eben. Jedes Re^{V} -Ion weist einen terminalen Oxo- und einen dreizähnigen, facial koordinierenden Aminliganden auf. Der Re-Re-Abstand ist mit 2.405(1) Å sehr kurz.

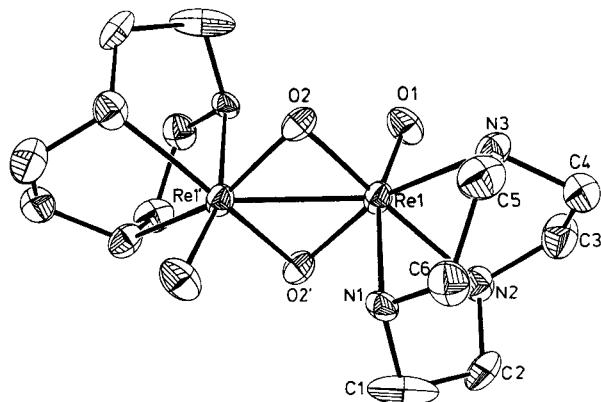


Abb. 2. Struktur des Dikations in **7**. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Re1-Re1' 2.405(1), Re1-O1 1.779(8), Re1-O2 1.933(10), Re1-N1 2.215(9), Re1-N2 2.16(1), Re1-N3 2.17(1), Re1-O2' 1.96(1), O2···O2' 3.07(1); Re1-O2-Re1' 76.2(4), O2-Re1-O2' 103.8(4).

Interessanterweise ist die Struktur von **8** ganz ähnlich. Daß die beiden terminalen Oxoliganden zusätzlich jeweils an ein $ZnCl_3^0$ -Fragment gebunden sind, führt zu einer drastischen Zunahme des terminalen Re=O-Abstandes in **8** und zu einer Abnahme des Re-Re-Abstandes auf 2.358(1) Å.

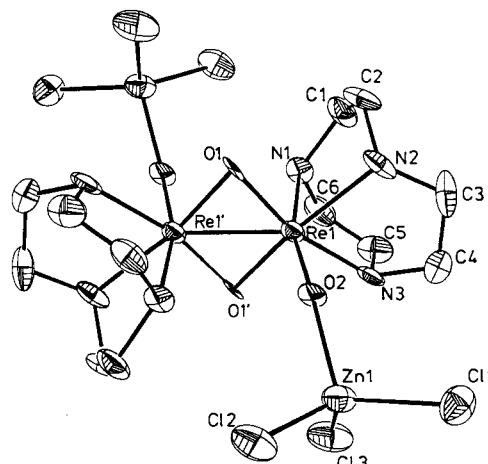
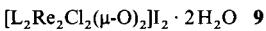


Abb. 3. Struktur des Neutralkomplexes **8**. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Re1-Re1' 2.358(1), Re1-O1 1.910(9), Re1-O1' 1.926(9), Re1-O2 2.075(8), Re1-N1 2.14(1), Re1-N2 2.19(1), Re1-N3 2.14(1), Zn1-Cl1 2.270(4), Zn1-Cl2 2.257(5), Zn1-Cl3 2.219(5), Zn1-O2 1.994(8); Re1-O1-Re1' 75.9(3), O1-Re1-O1' 104.1(3), Re1-O2-Zn1 137.1(5).

Ursache ist wahrscheinlich die geringere π -Donorfähigkeit des Cl_3Zn -substituierten O-Atoms. Die besetzten p-Orbitale des Oxoliganden können mit den unbesetzten σ^* - und π^* -Orbitalen der Re-Re-Bindung überlappen und diese in **7** stärker schwächen als in **8**^[11]. Der Re_2O_2 -Ring in **8** ist ebenfalls planar; die Re- μ -O-Abstände von 1.933(10) Å in **7** und 1.910(9) Å in **8** sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gleich. Die analogen Abstände in **1–5** sind im gleichen Bereich.

Wird eine Lösung von **6I** · H_2O in 0.5 M HCl unter Rückfluß 3 h erhitzt und nach Abkühlen mit NaI versetzt, kristallisieren innerhalb von 2 d schwarze Kristalle von **9** neben



farblosen von $[LReO_3]I$. **9** ist eine dimere $Re^{IV}(d^3)$ -Verbindung. Abbildung 4 zeigt die Struktur des Kations in **9**^[10]:

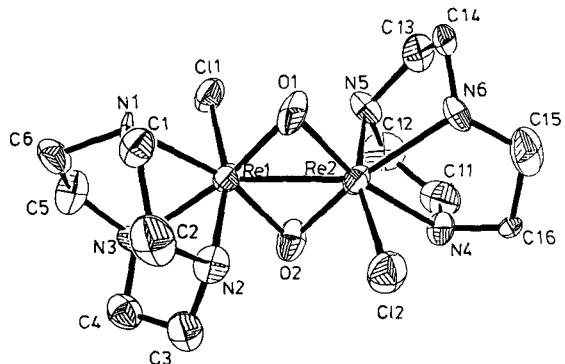
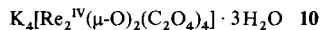


Abb. 4. Struktur des Dikations in 9. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Re1-Re2 2.376(2), Re1-Cl1 2.385(7), Re1-O1 1.94(2) Re1-O2 2.00(2), Re1-N1 2.24(2), Re1-N2 2.12(2), Re1-N3 2.21(2), Re2-Cl2 2.391(8), Re2-O1 1.99(2), Re2-O2 1.95(2), Re2-N4 2.22(2), Re2-N5 2.13(2), Re2-N6 2.22(2); Re1-O1-Re2 74.2(6), Re1-O2-Re2 73.9(7), O1-Re1-O2 105.9(7), O1-Re2-O2 106.0(7).

wiederum liegt ein planares Re_2O_2 -Gerüst vor; jedes Re^{IV} -Ion hat einen Cl^\ominus -Liganden terminal gebunden. Der Re^{IV} - Re^{IV} -Abstand ist mit 2.376(2) Å nahezu ebenso kurz wie im Anion von **10** (2.362(1) Å)^[12].



In oktaedrischen, kantenverknüpften Komplexen können zwischen den Metall-Ionen eine σ -, eine π - und eine δ -Metall-Metall-Bindung gebildet werden^[11, 13]. Für **7** und **8** ergibt sich formal eine Re-Re-Doppelbindung ($\sigma^2\pi^2$) und für **9** eine Dreifachbindung ($\sigma^2\pi^2\delta^2$)^[18]. In den von uns früher beschriebenen Komplexen *anti*-[L₂MO₂(μ-O)₂]²⁺ (M = Mo^V^[14a], W^V^[14b]) wurde eine M-M-Einfachbindung (2.56 Å) und ein *planarer* M₂(μ-O)₂-Ring beobachtet; in den *syn*-Isomeren mit *gefaltetem* M₂O₂-Ring ist der M-M-Abstand genauso groß. [L₂Mo₂^{III}(μ-OH)₂Cl₂]²⁺^[15] ist isoelektronisch mit **9**; der Mo-Mo-Abstand beträgt 2.501(3) Å; er entspricht einer Dreifachbindung. In den elektronenreichereren Organometallkomplexen **2–4** beträgt der Re-Re-Abstand bis etwa 2.7 Å, aber er ist noch im Bereich der Re-Re-Doppelbindungsänge.

Unklar bleibt demnach die Ursache für das Fehlen der Re-Re-Bindung in 1. Die Tatsache, daß die Oxobrücke an starken H-Brücken zu H_2O -Molekülen beteiligt sind, kann die enorme Abstandszunahme nicht erklären, da selbst $M_2(\mu-OH)_2$ -Komplexe starke M-M-Bindungen aufweisen können. Die theoretische Analyse von Bursten et al.^[16] der relativen Stabilität von planaren gegenüber gefalteten M_2O_2 -Ringen in $[Cp^*_2M_2O_4]$ -Komplexen ist für die Komplexe 7–9 nicht relevant, da in der klassischen Verbindung *syn*- $[L_2Mo^V_2O_2(\mu-O)_2]^{2+}$ und in ihrem Organometall-Pendant *syn*- $[Cp^*_2Mo^V_2O_2(\mu-O)_2]^{1+}$ eine kurze Mo-Mo-Einfachbindung beobachtet wird (Mo-Mo 2.555(1) bzw. 2.587(1) Å). Beide Komplexe haben einen gefalteten M_2O_2 -Ring. Des weiteren ist im Komplex *anti*- $[L_2M_2O_2(\mu-O)_2]^{2+}$ ($M = Mo^V, W^V$) mit planarem M_2O_2 -Ring der M-M-Abstand ebenso groß.

Experimentelles

6X · H₂O (X = Br, I): Zu 60 mL einer Lösung von wasserfreiem THF, 0.52 g (4.02 mmol) L und 0.19 g (3.06 mmol) über Molekularsieb getrocknetem Ethylenglycol wurden unter Argon 1.57 g (1.88 mmol) [ReOCl₃(PPh₃)₂][8] gegeben. Nach 3 h Rühren bei 20 °C wurde der blaßviolette Niederschlag von 6Cl abfiltriert und 6 aus wenig H₂O durch Zugabe von NaBr oder NaI als Bromid bzw. Iodid kristallisiert (Ausbeute ca. 75%). IR(KBr): $\nu = 961$ (Re = O), 654 und 615 cm⁻¹ (Re = O). UV/VIS (H₂O)²⁻: $\lambda_{max}^{\text{vis}}(\text{f}^{\text{in}}/\text{f}^{\text{out}}) = 471 \text{ nm}$, 546 (20)

7: 0.27 g (0.50 mmol) $\text{Li}\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurden in 25 mL H_2O gelöst und unter Argon über Zn/Hg bei 40 °C 3 h gerührt. Anschließend wurde die grünbraune Lösung

von Zn/Hg abgetrennt und an Luft bei 20 °C 24 h geführt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv violett. Nach Zugabe von 5 mL einer gesättigten wäßrigen NaI-Lösung fiel ein violetter, mikrokristalliner Niederschlag von 7 aus. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle entstanden aus einer bei 50 °C gesättigten, wäßrigen Lösung durch langsames Abkühlen (Ausbeute 60%). IR(KBr): $\tilde{\nu} = 818$ und 794 (Re = O), 729 cm^{-1} (Re₂O₂). UV/VIS (H₂O): λ_{max} [nm] (ϵ [$\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, bezogen auf den Zweikernkomplex]) = 556 (1560), 730 (300).

8: Zu 20 mL einer wäßrigen Lösung von 0.82 g (6.01 mmol) ZnCl_2 und 0.70 g (11.98 mmol) NaCl wurde soviel 0.1 M $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ getropft, bis eine klare Lösung entstand. Nach Zugabe von 0.47 g (0.50 mmol) 7 wurde 3 h bei 30°C gerührt. Aus der klaren, grünbraunen Lösung kristallisierten innerhalb von 2 d dunkelbraune Kristalle von **8** (Ausbeute 0.21 g, 40%). IR(KBr): $\tilde{\nu} = 712$ (Re_2O_2), 555, 535 cm^{-1} (Zn-O) oder (Re-OZn).

9. 0.27 g (0.50 mmol) 61 · H₂O wurden in 20 mL 0.5 M HCl unter Rückfluß 3 h erhitzt. Nach Abkühlen dieser Lösung auf 20 °C und Zugabe von 1.5 g (10.01 mmol), NaI kristallisierten innerhalb von 2 d schwarze Kristalle von 9 neben farblosen von [RE₃O₂]^{II}. Die schwarzen Kristalle wurden manuell aus sortiert und aus wenig 0.5 M HCl umkristallisiert (Ausbeute 0.15 g, 30%). IR(KBr): $\tilde{\nu}$ = 694 cm⁻¹ (RE₃O₂). UV/VIS (1 M NaCl): λ_{max} [nm] (ϵ [L mol⁻¹ cm⁻¹]) = 461 (4500), 520(Sh), 621 (272), 757 (217).

7, 8 und 9 sind diamagnetisch (Faraday-Methode). Alle Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Halogen).

Eingegangen am 23. Januar 1990 [Z 3754]

- [1] a) F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1981; b) A. Perrin, M. Sergent, *New J. Chem.* 12 (1988) 337.

[2] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Magne, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science (Washington)* 145 (1964) 1305.

[3] a) W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* 355 (1988) 297; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515.

[4] a) K. A. Wilhelm, E. Lagervall, O. Müller, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3406; J.-P. Besse, G. Baud, R. Chevalier, M. Gasparin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 34 (1978) 3532.

[5] K. Wieghardt, C. Pomp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1639.

[6] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; b) W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.

[7] C. Pomp, S. Drüeke, H.-J. Küppers, K. Wieghardt, C. Krüger, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 299.

[8] N. P. Johnson, C. J. Lock, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 1054.

[9] W. A. Herrmann, D. Marz, E. Herdtweck, A. Schäfer, W. Wagner, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 462.

[10] Kristallstrukturanalysen: 6Br · H₂O: monokline Raumgruppe $P2_1$ (C_{2h}^5 ; Nr. 4), $a = 7.248(5)$, $b = 13.562(6)$, $c = 7.349(9)$ Å, $\beta = 113.97(5)^\circ$, $V = 660.09$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 2.37$ g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung; $R = 0.048$; $R_w = 0.042$ für 2584 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$. - 7: monokline Raumgruppe $P2_{1/c}$ (C_{2h}^5); $a = 6.815(4)$, $b = 11.362(9)$, $c = 14.721(9)$ Å, $\beta = 90.43(5)^\circ$, $V = 1139.8$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 2.76$ g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung; $R = 0.050$; $R_w = 0.046$ für 2648 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$. - 8: monokline Raumgruppe $P2_{1/n}$ (C_{2h}^5), $a = 8.101(5)$, $b = 18.27(1)$, $c = 9.463(4)$ Å, $\beta = 100.53(4)^\circ$, $V = 1377$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 2.50$ g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung; $R = 0.055$; $R_w = 0.048$ für 2704 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$. - 9: orthorhomatische Raumgruppe *Pbca* (D_{2h}^{5h}); $a = 11.617(8)$, $b = 15.782(8)$, $c = 28.40(1)$ Å, $V = 5206.8$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{ber.} = 2.61$ g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung; $R = 0.052$; $R_w = 0.046$ für 2297 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54513, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] F. A. Cotton, *Polyhedron* 6 (1987) 667.

[12] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B31* (1975) 1594.

[13] S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisal, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4555.

[14] a) K. Wieghardt, M. Hahn, J. Weiss, W. Swiridoff, *Angew. Chem.* 95 (1983) 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 491; b) P. Schreiber, K. Wieghardt, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2111.

[15] K. Wieghardt, M. Hahn, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 94.

[16] B. E. Bursten, R. H. Clayton, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2846.

[17] H. Arzoumanian, A. Baldy, M. Pierrot, J.-F. Petignani, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 327.

[18] Eine $\sigma^2\tau^2\delta^{*2}$ -Elektronenkonfiguration, wie sie für $[(\text{H}_2\text{edta})\text{Tc}^{IV}(\mu-\text{O})_2\text{Tc}^{IV}(\text{H}_2\text{edta}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ mit einem Tc-Tc-Abstand von 2.33 Å vorgeschlagen wurde (H. B. Bürgi, G. Anderegg, P. Bläuerstein, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3829), ist für **9** ebenfalls denkbar.